



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08G 77/54, A61K 7/06</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/50338</b>  (43) Date de publication internationale: 7 octobre 1999 (07.10.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00679 (22) Date de dépôt international: 23 mars 1999 (23.03.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/04059                    1er avril 1998 (01.04.98)                    FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): RICHARD, Hervé [FR/FR]; 31, rue Robert Schumann, F-93420 Villepinte (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR). (74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal - DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92583 Clichy Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: HETEROCYCLIC QUATERNARY POLYAMMONIUM SILICON POLYMERS AND THEIR USE IN COSMETIC COMPOSITIONS		
(54) Titre: POLYMERES SILICIÉS DE POLYAMMONIUM QUATERNAIRE HETEROCYCLIQUE ET LEUR UTILISATION DANS LES COMPOSITIONS COSMETIQUES		
<div style="text-align: center;"> <math display="block">\left[ \begin{array}{c} \oplus \\ A_1 - B_1 - A_2 - B_2 - \text{Si} \begin{array}{l} R_1 \\   \\ R_2 \end{array} \left[ \begin{array}{c} R_3 \\   \\ R_4 \end{array} \right]_p - \text{Si} - B_2 \\ \oplus \\ X^- \end{array} \right] \quad (1)</math> </div>		
(57) Abstract <p>The invention concerns novel polymers comprising at least units of formula (I) wherein A<sup>⊕</sup> and A<sup>⊕</sup>, identical or different, represent: a) a quaternary unsaturated heterocyclic compound; or b) a quaternary ammonium and at least one of groups A<sup>⊕</sup> and A<sup>⊕</sup> represents a quaternary unsaturated heterocycle; p represents an integer or decimal from 0 to 50; B<sub>1</sub> represents an α, ω bis alkyl polysiloxane or a hydrocarbon chain, linear or branched, saturated or unsaturated comprising up to 6 consecutive carbon atoms, capable of comprising one or several hydroxyl groups and of being interrupted by one or several oxygen atoms and/or several aromatic cycles; B<sub>2</sub> represents a hydrocarbon chain, linear or branched, saturated or unsaturated comprising up to 6 consecutive carbon atoms, capable of comprising one or several hydroxyl groups and of being interrupted by one or several oxygen atoms and/or several aromatic cycles; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub>, identical or different, represent a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl radical or the phenyl radical. X<sup>⊖</sup> represents an anion derived from a mineral or organic acid. The invention also concerns the use of said polymers in cosmetics.</p>		

(57) Abrégé

L'invention est relative à de nouveaux polymères comportant au moins des motifs de formule (I), dans laquelle: A<sup>⊕</sup> et A<sup>⊖</sup> identiques ou différents, désignent: a) un hétérocycle insaturé quaternaire; ou b) un ammonium quaternaire et au moins un des groupements A<sup>⊕</sup> et A<sup>⊖</sup> désigne un hétérocycle insaturé quaternaire; p désigne un nombre entier ou décimal de 0 à 50; B<sub>1</sub> désigne un groupement α, ω bis alkyl polysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou plusieurs cycles aromatiques; B<sub>2</sub> désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou plusieurs cycles aromatiques; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents désignent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou le radical phényle; X<sup>⊖</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique; et à leur utilisation en cosmétique.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**Polymères siliciés de polyammonium quaternaire hétérocyclique et leur utilisation dans les compositions cosmétiques**

La présente invention est relative à de nouveaux polymères siliciés de polyammonium quaternaire hétérocyclique, à des compositions cosmétiques les mettant en oeuvre, ainsi qu'à des procédés de traitement des fibres kératiniques et en particulier des  
5 cheveux à l'aide de ces polymères.

On a déjà proposé d'utiliser des polymères polysiloxanes polyquaternaires en vue d'améliorer le démêlage des cheveux. De telles compositions sont décrites notamment dans le brevet français de la demanderesse n° 2 535 730.

10 Le document US 4,833,225 décrit des polymères polysiloxanes polyquaternaires résistant à l'élimination aux lavages et permettant un coiffage facile.

Les polymères cationiques présentent une grande affinité pour les fibres kératiniques, tels que les cheveux, en raison de  
15 l'interaction des groupements cationiques avec les groupements anioniques du cheveu.

Ces polymères se déposent sur les cheveux d'autant plus facilement que ceux-ci sont plus sensibilisés et leur affinité pour les cheveux est souvent telle qu'ils résistent à l'élimination par les  
20 shampooings ou par brossage.

On a constaté, toutefois, que si l'utilisation de tels polymères cationiques présentait de nombreux avantages dans la mesure où ils facilitent le démêlage des cheveux et qu'ils leur confèrent des qualités de nervosité et un aspect brillant, en raison de leur affinité pour la  
25 kératine, ces polymères ont tendance à s'accumuler sur les cheveux à

la suite d'applications répétées.

Les polymères cationiques à groupements quaternaires présentent, par ailleurs, souvent l'inconvénient d'être peu compatibles avec les agents tensio-actifs anioniques, ce qui réduit les possibilités d'utilisation et impose leur emploi dans des traitements à deux temps, avant ou après shampoing.

La demanderesse a découvert que certains polymères siliciés de polyammonium quaternaires, qui ne présentent pas les inconvénients mentionnés ci-dessus, comportant au moins des hétérocycles quaternaires insaturés étaient particulièrement intéressants pour le traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

La demanderesse a notamment découvert que l'utilisation de ces polymères permettait de protéger les fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, tant vis à vis des agressions, dûes notamment au soleil, aux intempéries, à la transpiration que vis à vis de celles résultant de traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, tels que par exemple, les décolorations, permanentes ou teintures.

Il a été constaté que les fibres kératiniques avaient tendance à être fragilisées lorsqu'elles sont soumises à ces traitements; les fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, deviennent secs, ternes et rugueux, difficiles à démêler et à coiffer.

Les agents protecteurs de l'invention sont utilisés notamment dans tout procédé cosmétique comportant au moins une étape au cours de laquelle les fibres kératiniques sont susceptibles d'être exposées à des agressions diverses et permettent ainsi d'éviter les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Ces agents protecteurs peuvent être appliqués sur les fibres kératiniques, pendant, antérieurement ou postérieurement à cette étape au cours de laquelle les fibres kératiniques sont soumises à des agressions.

Préférentiellement, les agents protecteurs de la présente invention sont utilisés dans un procédé au cours duquel au moins une application d'une composition alcaline sur les fibres kératiniques a lieu.

5 L'invention a donc pour objet de nouveaux polymères siliciés polyquaternaires hétérocycliques.

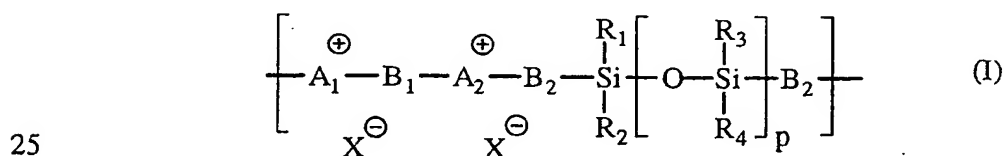
L'invention a aussi pour objet l'utilisation à titre d'agent protecteur des fibres kératiniques de ces nouveaux polymères siliciés polyquaternaires hétérocycliques.

10 L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques les mettant en oeuvre et notamment des compositions destinées à une mise en forme permanente des fibres kératiniques, des compositions de décoloration et des compositions tinctoriales.

15 L'invention a encore pour objet des procédés de traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en oeuvre ces compositions.

D'autres objets de la présente demande ressortiront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

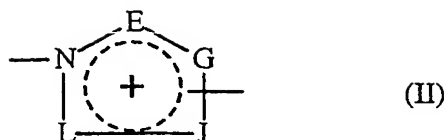
20 Les polymères de la présente invention comportent au moins des motifs récurrents de formule (I):



dans laquelle:

30 •  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$ ; identiques ou différents, désignent:

a) un hétérocycle insaturé quaternaire de formule (II):



5

dans laquelle

E, G, L, J, identiques ou différents, désignent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote, l'un au moins désignant un atome d'azote;

10

E, G, L, J peuvent être substitués, lorsque un ou plusieurs de ces atomes désignent un atome de carbone, par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupements hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, groupements alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, groupements cycloalkyle substitué ou non, alkylaryle substitué ou non ou par un ou plusieurs groupements  $\text{-NHR}_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un groupement acétyle ou uréido;

15

Lorsque E, G, L, ou J désignent un troisième atome d'azote, celui-ci peut être substitué par un hydrogène, un radical alkyl, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aryle substitué ou non ou un radical alkylaryle substitué ou non;

20

Les substituants de deux des atomes E, G, L et J peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons substitué ou non; ou

25

b) un ammonium quaternaire de formule (III)



30

dans laquelle:

35

$R_5$  et  $R_6$  identiques ou différents, désignent un groupement

carboxyle, un groupement alkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxy, un groupement cycloalkyle substitué ou non, aryle substitué ou non, alkylaryle substitué ou non ou un groupement  $\text{-NHR}_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un groupement acétyle ou uréido;

$R_5$  et  $R_6$  peuvent également former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé de 5 à 7 chaînons carbonés;

et au moins un des groupements  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désigne un hétérocycle insaturé quaternaire de formule (II);

• p désigne un nombre entier ou décimal de 0 à 50 et de préférence de 0 à 10; p peut représenter un nombre défini ou une valeur statistique moyenne;

•  $B_1$  désigne un groupement  $\alpha, \omega$  bis alkyl polysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou plusieurs cycles aromatiques;

•  $B_2$  désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques;

•  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents désignent un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_6$  ou le radical phényle;

•  $X^{\ominus}$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Dans le cadre de la présente invention:

Les atomes d'halogène désignent préférentiellement un atome de fluor, de chlore, de bromure ou d'iode.

Les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle et les groupements hydrocarbonés peuvent être linéaires ou ramifiés.

Les groupements alkyle désignent notamment les groupements de 1 à 20 atomes de carbone, comme par exemple, les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-propyle, butyle,

n-butyle, tert-butyle, pentyle, n-pentyle, isopentyle, n-hexyle, isohexyle, heptyle, octyle, nonyle, decyle, undecyle, dodecyle et pentadecyle. Préférentiellement, les groupements alkyle désignent un groupement de 1 à 6 atomes de carbone;

5           Parmi les groupements hydrocarbonés, on peut citer les groupements polyméthylènes de 1 à 20 atomes de carbone.

Préférentiellement les groupements hydrocarbonés désignent les groupements polyméthylènes de 2 à 8 atomes de carbone.

10           Les groupements hydrocarbonés peuvent contenir liés à ou intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycles aromatiques, 1 ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, un ou plusieurs groupements -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>3</sub>H, amino, alkylamino, hydroxyles, ammonium quaternaires ou uréido.

15           Parmi les groupements monohydroxyalkyle, on peut notamment citer les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Parmi les radicaux polyhydroxyalkyle, on peut par exemple citer les radicaux dihydroxyéthyle, dihydroxypropyle, trihydroxypropyle et dihydroxybutyle.

20           Les radicaux thioalkyle désignent un groupement -R-SH, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Les radicaux cyanoalkyle désignent un groupement -R-C≡N, R représentant un groupement alkyl tel que défini ci-dessus.

25           Les groupements alcoxy désignent un groupement -O-R, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Les groupement acyle désignent un groupement -OC-R, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Les groupement acétyloxy désignent un groupement -O-CO-R, R représentant un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

30           Parmi les radicaux cycloalkyle, on peut notamment citer le cyclohexyle et le cyclopentyle.

Parmi les radicaux aryle on peut notamment citer les groupements phényle ou naphtyle.

35           Parmi les groupements alkylaryle, on peut notamment citer le groupement benzyle, phenéthyle ou naphthylméthyle.



Parmi les cycles aromatiques, de 5 à 7 chaînons, on peut par exemple citer les cycles aryle, alkylaryle mentionnés ci-dessus. Les cycles aromatiques préférés sont les cycles phényle, pyrimidine, pyridine, pyrrole et pyrazole.

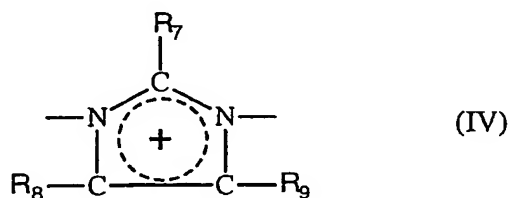
5 Dans le cadre de la présente invention, les radicaux cycloalkyles et les cycles aromatiques peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupements hydroxyle, amino, alkyl ou hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ .

$X^\ominus$  représente notamment un anion dérivé d'un halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un anion dérivé d'acides minéraux tels que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique ou un anion dérivé d'un acide organique sulfonique ou carboxylique, notamment un acide alcanoïque ayant de 1 à 12 atomes de carbone tel que l'acide acétique, un acide phénylacanoïque tel que l'acide phénylacétique, l'acide benzoïque, l'acide citrique ou l'acide paratoluène sulfonique. Préférentiellement,  $X^\ominus$  représente un anion dérivé d'un halogène et plus préférentiellement encore  $X^\ominus$  représente un anion chlorure ou bromure.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention  $A_1^\oplus$  et/ou  $A_2^\oplus$  représente un hétérocycle de formule (II) comportant 2 atomes d'azote et 3 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, un au moins des groupements  $A_1^\oplus$  ou  $A_2^\oplus$  désigne un groupement imidazole quaternaire de formule (IV):

25



30

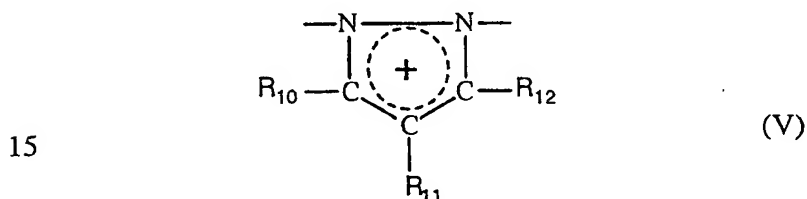
dans laquelle:

35

$R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome

d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, un groupement cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou un groupement  
 5  $-NHR_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un groupement acétyle ou uréido; les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons.

Dans une autre forme de réalisation de la présente invention, au moins un des groupements  $A_1^{\oplus}$  ou  $A_2^{\oplus}$  désigne un groupement  
 10 pyrazole quaternaire de formule (V):



20 dans laquelle :

$R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, un groupement cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou un groupement  
 25  $-NHR_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un groupement acétyle ou uréido;

deux des radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  ou  $R_{12}$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons.

30 Dans un autre mode de réalisation préféré de la présente invention, les groupements  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désignent simultanément un groupement imidazole quaternaire de formule (IV), dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un  
 35 groupement alkyle, monohydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle; les

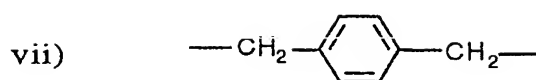
radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons;

Dans une autre forme particulièrement préférée de la présente invention, les groupements  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désignent simultanément un groupement imidazole quaternaire de formule (IV) dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  et les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle phényle.

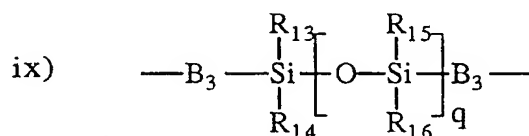
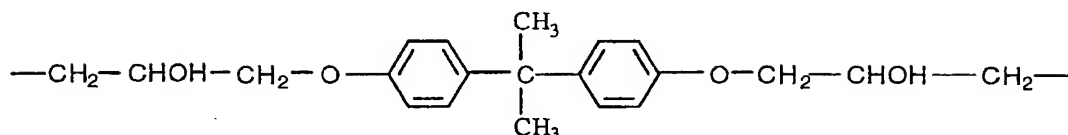
Dans un autre mode de réalisation préféré de la présente invention,  $A_1^{\oplus}$  représente un ammonium quaternaire de formule (III) dans laquelle  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  ou forment conjointement avec l'azote un groupement à six chaînons et  $A_2^{\oplus}$  désigne un groupement imidazole quaternaire de formule (IV) dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un alkyle en  $C_1$ - $C_6$  et les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle phényl.

Dans une forme de réalisation préférée de l'invention,  $B_1$  désigne un groupement choisi parmi les groupements suivants:

- i)  $-(CH_2)_n-$  avec n désignant un nombre entier de 2 à 6
- ii)  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$
- iii)  $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$
- iv)  $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$
- v)  $-CH_2CHOH-CH_2-$
- vi)  $-[CH_2-CH_2-O]_x-CH_2-CH_2-$  avec  $x = 1-15$



viii)

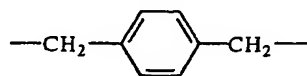


dans lequel  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1\text{--}C_6$  ou le radical phényle,  $q$  désigne un nombre entier ou décimal de 0 à 50, préférentiellement de 0 à 10 et  $B_3$  désigne  $B_2$  ou  $\text{---(CH}_2\text{)}_t\text{---}$  avec  $t$  désignant un nombre entier de 1 à 6.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention,  $B_2$  désigne un groupement  $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$  dans lequel  $m$  est un nombre entier de 1 à 6 et de préférence de 1 à 4.

Préférentiellement, dans les polymères mentionnés ci-dessus  $X^\ominus$  représente un halogénure, et plus particulièrement  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  et  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent un radical méthyle.

Des polymères particulièrement préférés sont les polymères répondant à la formule (I) dans laquelle  $A_1^\oplus$  et  $A_2^\oplus$  désignent simultanément un groupement quaternaire de formule (IV) avec  $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ ,  $B_1$  désigne  $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$  dans lequel  $n$  est un nombre entier de 2 à 6 ou



$B_2$  désigne  $-(CH_2)_m-$  dans lequel  $m$  est un nombre entier de 1 à 4,  $p$  est un nombre entier de 0 à 4,  $R_1 = R_2 = CH_3$  quand  $p = 0$  et  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$  quand  $p > 0$  et  $X^\ominus$  représente un anion chlorure ou bromure.

5

Les polymères de la présente invention ont un poids moléculaire moyen de préférence compris entre 1000 et 20000 en masse mesuré en chromatographie par perméation sur gel en prenant comme référence le polyéthylène glycol.

10

La synthèse des composés de la présente invention est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser la diamine et la deuxième étape consiste soit en la quaternisation de la diamine en présence d'un dihalogénure ou d'un disulfonate, soit en la condensation en présence d'un acide minéral ou organique de la

15

diamine sur un diépoxyde. La synthèse de la diamine est réalisée par la réaction du diazole correspondant avec un dihalogénure ou un disulfonate dans un solvant, en présence d'une base, à une température comprise entre la température ambiante et le reflux.

20

Ces solvants peuvent être l'eau, des aromatiques comme le benzène, le toluène, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide.

Ces solvants peuvent aussi être utilisés en mélange.

Les bases peuvent consister en des hydroxydes tels que la soude, la potasse ou en des amidures, des carbonates ou des hydrures.

25

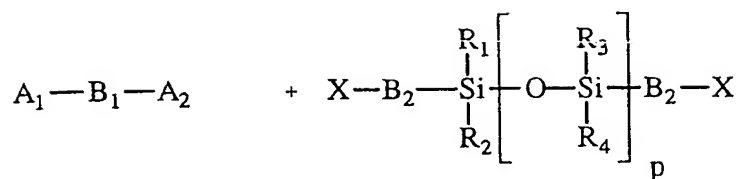
Cette synthèse peut aussi avoir lieu en transfert de phase par l'ajout d'un agent de transfert de phase.

Des synthèses sont décrites notamment dans les documents J. Elguero and All, Journal of Hétérocyclic Chemistry 25, 771-782 (1988), Yin-hung So, Macromolécules 25,516-520 (1992) et R.G. Xie and all, Chinese Chemical Letters 7, 321-324 (1996).

30

La quaternisation avec un dihalogénure ou un disulfonate est réalisée selon le schéma suivant:

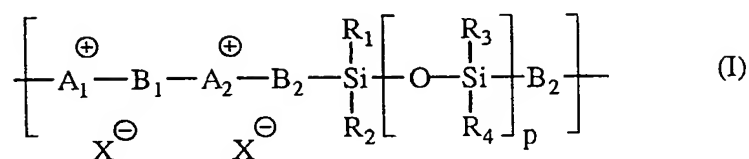
35



5



10



15

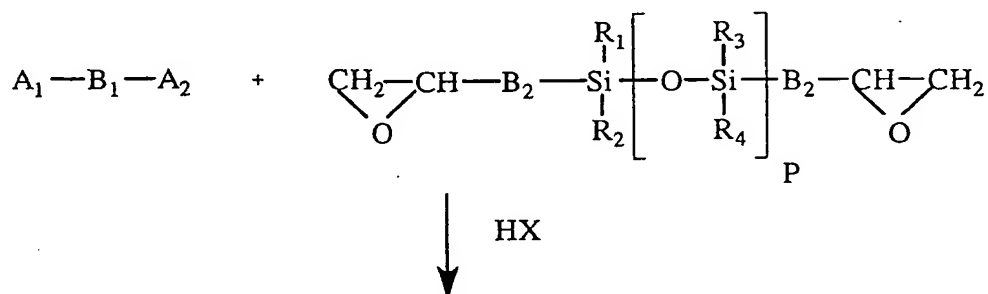
dans laquelle  $A_1^\oplus$ ,  $A_2^\oplus$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $X^\ominus$  et  $p$  ont la même signification que ci-dessus.

20

Elle est effectuée dans un solvant à une température comprise entre la température ambiante et le reflux. Les solvants peuvent être choisis parmi l'eau, des alcools, des aromatiques comme le benzène, le toluène ou le tétrahydrofurane. Ces solvants peuvent également être utilisés en mélange. Préférentiellement, ils sont choisis parmi l'eau, les alcools et les mélanges hydroalcooliques.

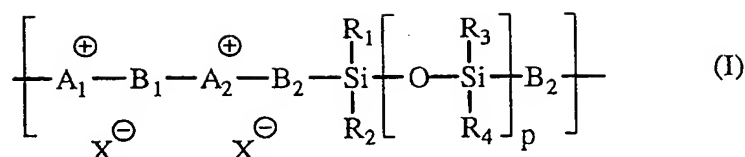
25

La condensation en présence d'un acide minéral ou organique de la diamine sur un diépoxyde a lieu selon le schéma suivant:



30

35



dans laquelle  $A_1^\oplus$ ,  $A_2^\oplus$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $X^\ominus$  et  $p$  ont la même signification que ci-dessus.

Cette condensation est effectuée en présence de 2 équivalents en acide HA par rapport à la diamine et à des températures comprises entre 40° et 120°C et dans un solvant hydro alcoolique.

La présente invention a notamment pour objet l'utilisation cosmétique d'un polymère tel que défini ci-dessus.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation à titre d'agent protecteur des fibres kératiniques d'un polymère comportant au moins des motifs récurrents de formule (I) tel que défini ci-dessus.

L'invention a également pour objet des compositions destinées au traitement cosmétique des fibres kératiniques et en particulier des cheveux contenant au moins un polymère comportant au moins des motifs récurrents de formule (I) tel que défini préalablement.

Ces compositions contiennent généralement de 0,01 à 10% en poids de polymère, et préférentiellement de 0,2 à 5%.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent être aqueuses, hydroalcooliques, à base de solvant et éventuellement contenir des huiles et peuvent se présenter sous la forme de solutions, de lotions, de crèmes, de dispersions, de gels ou d'aérosols.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en plus du polymère constitué au moins des motifs récurrents de formule (I), tous les composants utilisés dans les compositions cosmétiques, notamment des agents tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, des synergistes de mousse, des stabilisants de mousse, des opacifiants, des

séquestrants, des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des agents de conservation, des dérivés protéiniques, des substances naturelles, des colorants, des parfums, des polymères anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques.

5           Un autre objet de l'invention consiste en un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, dans lequel on applique sur les fibres kératiniques une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

10           Les polymères constitués au moins des motifs récurrents de formule (I) de la présente invention sont utilisés notamment dans des compositions utilisées pour la déformation permanente des fibres kératiniques, en particulier des cheveux ou dans des compositions de coloration ou de décoloration qui constituent un autre objet de  
15 l'invention.

La technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des fibres kératiniques consiste dans un premier temps à appliquer une composition contenant un agent réducteur sur les fibres  
20 kératiniques, puis dans un deuxième temps, à appliquer sur les fibres kératiniques préalablement mises sous tension par des bigoudis ou d'autres moyens, une composition oxydante de façon à donner finalement aux fibres kératiniques la forme recherchée.

25           Les polymères de la présente invention peuvent être contenus dans la composition réductrice et/ou oxydante.

Les compositions réductrices conformes à l'invention comprennent dans un milieu approprié pour la déformation permanente des fibres kératiniques au moins un agent réducteur susceptible de rompre les liaisons disulfures au niveau des fibres kératiniques et au  
30 moins un polymère silicié de polyammonium quaternaire hétérocyclique tel que défini ci-dessus.

Les agents réducteurs sont choisis généralement parmi les sulfites, les bisulfites ou les thiols.

35           Parmi les agents réducteurs préférés, on peut citer la cystéine, la cystéamine et leurs dérivés tels que leurs sels



cosmétiquement acceptables comme les chlorhydrates, bromhydrates, citrates, acétates, sulfates, l'acide thiolactique, l'acide thioglycolique, ainsi que leurs esters cosmétiquement acceptables, notamment le thioglycolate de glycérol.

5 Les agents réducteurs sont présents dans des proportions suffisantes pour réduire les liaisons disulfures de la kératine, de préférence comprises entre 1 et 25%, et en particulier entre 1 et 10% en poids.

10 Les polymères de la présente invention peuvent être présents dans des proportions comprises entre 0,01% et 10% en poids de la composition réductrice, et préférentiellement entre 1% et 5%.

Le pH des compositions réductrices est ajusté de façon à obtenir un pH compris entre 6,5 et 11,5.

15 Les agents alcalins sont choisis de préférence parmi la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropylamine, la 2méthyl-amino-propanol-1, la propane diamine 1,3, un carbonate ou un bicarbonate alcalin ou d'ammonium, l'ammoniaque, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine ou encore un hydroxyde alcalin, utilisé seul ou en mélange.

20 Cette composition réductrice peut également contenir des agents tensioactifs non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, couramment utilisés dans de telles compositions. Parmi ceux-ci on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les sels d'ammonium  
25 quaternaire, les alkylbétaines, les alkylphénols oxyéthylénés, les alkylpolyglucosides, les alcanolamides d'acides gras, les esters d'acides gras oxyéthylénés, ainsi que des tensio-actifs non-ioniques de la famille des hydroxypropyléthers.

30 Ces agents tensio-actifs sont généralement utilisés dans des proportions maximales de 30%, et de préférence comprises entre 0,5 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent aussi contenir des agents épaississants tels que la gomme de guar, la gomme de Tera, la farine d'épicéa.

35 Ces compositions peuvent également contenir des agents

traitants tels que des silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques ou leurs mélanges. Parmi les silicones, on peut citer les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que décrits dans FR-A-2 535 730, les polyorganosiloxanes à groupement aminoalkyle modifiés par des groupements alcoxycarbonylalkyle tels que décrits dans le brevet US-A-4 749 732, les polyorganosiloxanes tels que les copolymères de polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle tels que le diméthicone copolyol, un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux stéaroxy-(stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthylsiloxane polyalkylbétaine décrit dans GB-A-2 197 352, des polysiloxanes organomodifiés par des groupements mercapto ou mercapto-alkyle tels que décrits dans FR-B-1 530 369 et EP-A-0 295 780, ainsi que des silanes tel que le stéaroxy-triméthylsilane.

D'autres ingrédients utilisables dans les compositions réductrices contenant les polymères de l'invention sont choisis parmi les cires, les polymères choisis parmi les polymères cosmétiquement acceptables anioniques, cationiques autres que ceux de l'invention, non-ioniques ou amphotères, les agents de gonflement et de pénétration permettant de renforcer l'efficacité du réducteur tels que le diméthylisosorbitol, l'urée et ses dérivés, la pyrrolidone, les n-alkylpyrrolidone, la thiamorpholinone, les alkyléthers d'alkylèneglycol ou de dialkylèneglycol tels que par exemple le monométhyléther de propylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, des alcanediols en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> tels que le propanediol-1,2, l'imidazolidinone-2, ainsi que d'autres composés tels que des alcools gras, des dérivés de lanoline, des céramides, notamment les céramides elles-mêmes, les glyco-céramides, les pseudocéramides décrits notamment dans FR-A-95 12399, et dans DOWNING Journal of Lipid Research, Vol. 35, p. 2060, 1994, ou dans FR-A-2 673 179, EP-A-0227994, WO-94/07844, WO-92/05764, des ingrédients actifs tels que l'acide pantothénique, le panthénol, des agents anti-chute, des agents anti-pelliculaires, des agents de mise en suspension, des agents séquestrants, des agents opacifiants, des colorants, des filtres solaires siliconés ou non, ainsi que des parfums et des conservateurs.

Les polymères siliciés de la présente invention peuvent également être présents dans des compositions oxydantes utilisées lors de la mise en forme permanente des fibres kératiniques. L'invention a donc aussi pour objet une composition oxydante pour la mise en forme permanente des fibres kératiniques comprenant dans un milieu approprié pour la permanente, au moins un agent oxydant et au moins un polymère tel que défini ci-dessus.

Les agents oxydants peuvent être choisis parmi l'eau oxygénée, les peroxydes d'urée, les bromates tels que les bromates alcalins, les persels ou un mélange de bromates alcalins et d'un persel.

Lorsque l'agent oxydant est constitué par l'eau oxygénée, il est présent dans des proportions comprises entre 1 et 10 volumes, et de préférence de l'ordre de 8 volumes.

Lorsque les bromates sont utilisés, la concentration en bromates alcalins est de 1 à 12% et celle en persels de 0,1 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition oxydante.

Les agents protecteurs de la présente invention peuvent être présents dans des proportions comprises entre 0,01% et 10% en poids de la composition oxydante, et préférentiellement entre 1% et 5% en poids.

Le pH de ces compositions est compris habituellement entre 2 et 9, et de préférence entre 3 et 8; il est de préférence acide.

Lorsque l'eau oxygénée est utilisée, elle peut être stabilisée par la phénacétine, l'acétaniline, les phosphates mono- et trisodiques ou par les sulfates d'hydroxy-8 quinoléine.

Un autre objet de l'invention est un procédé de mise en forme permanente des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, essentiellement caractérisé par le fait :

- qu'on applique sur les fibres kératiniques, de préférence mouillées, une composition réductrice de la kératine, la composition réductrice étant appliquée sur les fibres mises en forme,
- qu'après un temps de pose suffisant pour réduire la kératine, on applique une composition oxydante,
- qu'on procède au rinçage, de préférence à l'eau, après un temps de pose suffisant pour fixer les fibres mises en forme et réduites

lors de la première étape sous une forme permanente; la composition réductrice et/ou la composition oxydante étant telles que définies ci-dessus.

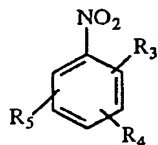
Les fibres kératiniques sont mises en forme par des moyens divers tels que rouleaux, pinces, bandes à crochets, ou simplement à la main.

Un autre objet de la présente invention est une composition pour la teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère tel que défini ci-dessus et au moins un colorant direct.

Parmi les colorants directs classiquement utilisés, on peut citer des colorants nitrés benzéniques, tels que les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylaminés, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques ou encore des colorants métallifères.

Les colorants directs plus particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les suivants:

i) les colorants nitrés benzéniques de formule (A) suivante:



(A)

dans laquelle

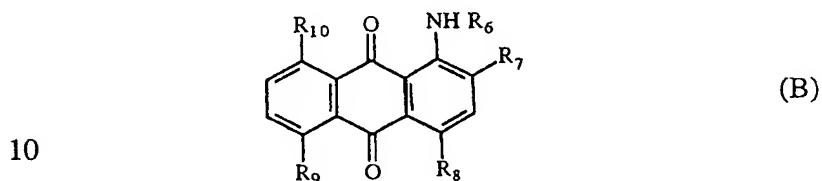
- R<sub>3</sub> désigne un radical NH<sub>2</sub>, amino monosubstitué par un radical alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, ou amino disubstitué par des radicaux, identiques ou différents, alkyle, mono- ou poly-hydroxyalkyle, ou aminoalkyle,

- R<sub>4</sub> désigne hydrogène, hydroxy, alcoxy, mono- ou poly-

hydroxyalkyloxy, ou les mêmes significations désignées ci-dessus pour  $R_3$ , à l'exception du radical amino disubstitué,

-  $R_5$  désigne hydrogène, alkyle, nitro, ou halogène,

5 ii) les colorants anthraquinoniques de formule (B) suivante:



15 dans laquelle

-  $R_6$  désigne hydrogène, un radical monohydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle,

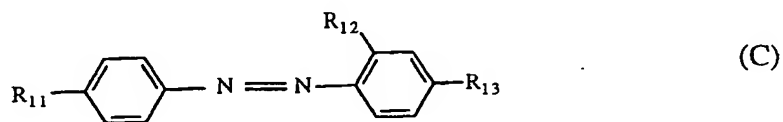
-  $R_7$  désigne hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy,

20 -  $R_8$  désigne hydrogène, un radical hydroxy, amino ou monohydroxyalkylamino ou polyhydroxyalkylamino,

-  $R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents sont hydrogène, hydroxy ou amino,

iii) les colorants azoïques de formule (C) suivante:

25



30

dans laquelle:

-  $R_{11}$  désigne un radical nitro, amino, amino mono- ou di-substitué par des alkyles,

35

- R<sub>12</sub> désigne hydrogène ou un radical alkyle,
- R<sub>13</sub> désigne un radical amino, amino mono- ou di-substitué

par des monohydroxyalkyles,

5 étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant dans les formules (A), (B) et (C) sont en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés, et les sels cosmétiquement acceptables de tous ces composés.

Par alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, on entend notamment les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, et tert-butyle.

Par sels cosmétiquement acceptables, on désigne plus particulièrement les chlorhydrates, bromhydrates et les sulfates.

Plus avantageusement encore, selon la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les colorants directs suivants:

- 15 - 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-méthyl-benzène,
- 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone,
- 1,4-bis-N,N'-[(β,γ-dihydroxypropyl)-amino]-anthraquinone,
- 1,4,4-N-tris(β-hydroxyéthyl)-1,4-diamino-2-nitro-benzène,
- 1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzène,
- 20 - 1-hydroxy-3-nitro-4-amino-benzène
- 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1-(β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitro-benzène,
- 1-méthylamino-2-nitro-5-β,γ-dihydroxypropyloxy-benzène,
- 1-N-(β-aminoéthyl-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthoxy-benzène,
- 25 - 4-[N-éthyl-N-(β-hydroxyéthyl)-amino]-1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène
- 1-4'-amino-diphénylazo)-2-méthyl-4-N-bis-(β-hydroxyéthyl-amino-benzène,
- 1-méthoxy-3-N-(β-aminoéthyl)-amino-4-nitro-benzène,
- 30 - 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1-amino-2-nitro-4-N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1, 4-N-bis(β-hydroxyéthyl)-amino-5-nitro-benzène,
- 1,4-diamino-anthraquinone,

et leurs sels cosmétiquement acceptables

35 D'autres colorants cationiques préférés sont ceux de type ARIANOR (BASIC BROWN 17, BASIC BROWN 16, BASIC

YELLOW 57, BASIC BLUE 99) ainsi que les colorants cationiques décrits dans les brevets CIBA WO 95/01772, WO 95/15144 et EP 714 954.

5 Les colorants directs, sous forme de base ou salifiée, sont généralement présents dans la composition tinctoriale selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,001 à environ 10%, et de préférence d'environ 0,05 à environ 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Un objet de l'invention est aussi un procédé de teinture des fibres kératiniques dans lequel on applique sur ces fibres kératiniques, dans une quantité suffisante pour produire une coloration, une composition pour la teinture directe telle que définie ci-dessus que l'on laisse agir pendant une durée comprise entre 10 et 60 mn environ. On procède ensuite à un rinçage des fibres kératiniques. Il est aussi  
15 possible d'effectuer des colorations directes sans rinçage.

La présente invention est aussi relative à des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, contenant  
20 dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère tel que défini ci-dessus et au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou des précurseurs de la mélanine.

Les précurseurs de colorants d'oxydation peuvent notamment être choisis parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les orthophénylènediamines et les bases hétérocycliques telles que par  
25 exemple les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, des indoles ou des indolines et leurs sels d'addition d'acides.

Ces compositions peuvent aussi renfermer des coupleurs qui peuvent notamment être choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et  
30 pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.  
35

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5 Le milieu approprié pour la teinture directe ou d'oxydation (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

10 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le  
15 phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

20 Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

Les polymères de l'invention représentent de préférence de 0,01 à 10% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale directe ou oxydante, et préférentiellement de 0,1 à 5%.

25 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

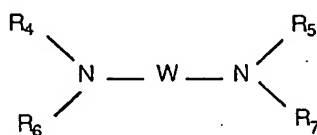
30 Le pH des compositions tinctoriales est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

35 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques



comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Les compositions tinctoriales comprenant un polymère de la présente invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des fibres kératiniques, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques autres que ceux de l'invention, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les compositions oxydantes utilisées dans la coloration par oxydation peuvent également contenir un polymère silicié de polyammonium quaternaire hétérocyclique tel que défini ci-dessus et au moins un agent oxydant, et constituent à ce titre un autre objet de l'invention.

Ces agents oxydants peuvent notamment être choisis parmi le

peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène ou des enzymes est  
5 particulièrement préférée.

Les compositions oxydantes peuvent contenir en outre divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des fibres kératiniques, tels que ceux définis ci-dessus.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des  
10 fibres kératiniques, en particulier des cheveux, dans lequel on applique sur ces fibres kératiniques, dans une quantité suffisante pour teindre les fibres kératiniques, une composition pour la teinture d'oxydation telle que définie ci-dessus, éventuellement avec une composition oxydante. Dans ce dernier cas, seule la composition  
15 contenant les précurseurs de colorant ou la composition oxydante peut renfermer un polymère selon l'invention.

La composition pour la teinture d'oxydation est généralement diluée au moment de l'emploi avec la composition oxydante dans un rapport allant de 0,5 à 5 et de préférence de 1 à 3 volume. On laisse  
20 agir la composition ainsi obtenue pendant un temps compris entre 5 et 45 minutes environ et de préférence entre 15 et 30 minutes, puis on rince les fibres kératiniques.

Les polymères conformes à l'invention sont particulièrement  
25 intéressants dans leur utilisation comme agent protecteur dans des compositions de décoloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux.

La présente invention a donc aussi pour objet une composition décolorante contenant, dans un milieu approprié pour la  
30 décoloration, au moins un agent décolorant les fibres kératiniques, et notamment les cheveux humains et au moins un polymère tel que défini ci-dessus.

Le milieu approprié pour la décoloration peut en outre contenir les mêmes constituants que ceux du milieu approprié pour la  
35 teinture directe ou oxydante.

Les compositions décolorantes peuvent aussi se présenter sous forme de poudres.

Pour la décoloration des fibres kératiniques, on utilise les agents décolorants connus en eux-mêmes, tels que le peroxyde d'hydrogène, les persulfates, les percarbonates alcalins, les perborates. On utilise généralement en mettant en oeuvre du peroxyde d'hydrogène, des compositions pouvant contenir jusqu'à 60 volumes de peroxyde d'hydrogène et de préférence 10 à 40 volumes.

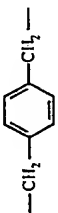
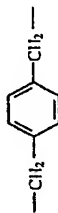
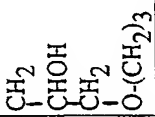
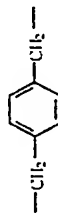
Un autre objet de l'invention est un procédé de décoloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, dans lequel on applique sur les fibres kératiniques une composition décolorante telle que définie ci-dessus dans une quantité et pendant une durée suffisante pour décolorer les fibres kératiniques. Les fibres kératiniques sont ensuite lavées, rincées, et séchées.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention:

Le tableau 1 ci-après est destiné à illustrer la préparation de polymères utilisés selon l'invention.

Ce tableau reprend successivement les indications relatives à la structure du composé du polymère de formule (I).

**TABLEAU 1**

(I) Ex	$A_1^{\oplus}$	$A_2^{\oplus}$	$B_1$	$B_2$	$R_1$	$R_2$	$P$	$R_3$	$R_4$	$X^{\ominus}$
Ex. 1	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	$(CH_2)_4$	$CH_2$	$CH_3$	$CH_3$	O	-	-	$Cl^-$
Ex. 2	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	1	$CH_3$	$CH_3$	$Cl^-$
Ex. 3	ammonium quaternaire de formule (III) avec $R_5 = R_6 = CH_3$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	1	$CH_3$	$CH_3$	$Cl^-$
Ex. 4	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$		$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	1	$CH_3$	$CH_3$	$Cl^-$
Ex. 5	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$			$CH_3$	$CH_3$	8	$CH_3$	$CH_3$	$AcO^-$
Ex. 6	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$	imidazole de formule (IV) avec $R_7 = R_8 = R_9 = H$		$(CH_2)_3$	$CH_3$	$CH_3$	5	$CH_3$	$CH_3$	$Cl^-$

**1) Synthèse de l'exemple 1****a) Synthèse de la diamine 1,1'-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole)**

5 Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 35,4g (0,52 mole) d'imidazole, une solution de 100 g (2,5 moles) de soude dans 100 ml d'eau, 5,15 g de bromure de tétrabutylammonium, et 54 g (0,26 mole) de dibromo 1,4-butane en solution dans 240 ml de toluène. Ce mélange  
10 est porté au reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, la diamine attendue cristallise, on la filtre, on lave le gâteau obtenu avec 100 ml de toluène, puis avec 2 fois 50 ml d'eau glacée. On recristallise le produit ainsi lavé dans 200 ml d'eau. Après séchage on obtient 44 g de poudre beige clair (rendement: 89%).

15

Une analyse par RMN proton DMSO a donné les résultats suivants :

$\delta$  1,61-1,68 (m,4H);  $\delta$  3,96-4,02 (m,4H);  $\delta$  6,91 (m,2H);  $\delta$  7.17 (m,2H);  $\delta$  7.64 (m,2H)

20

**b) Synthèse du polymère :**

25

On porte un mélange de 21,09 g (0,1 mole) de 1,1'-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole) obtenu ci-dessus contenant 6,6% d'eau, 30 ml de méthanol et 15,7 g (0,1 mole) de bis(chloromethyl) dimethylsilane au reflux du méthanol pendant 14 heures. Le dosage  
par du nitrate d'argent d'une prise d'essais montre que 94,6% des chlorures est sous forme ionique. On concentre le milieu réactionnel et on le sèche sous vide. Le produit très hygroscopique est mis dans l'eau de façon à obtenir une solution à 20% en matière active.

30

Dosage des chlorures par  $\text{AgNO}_3$ : 1,15 meq  $\text{Cl}^-/\text{g}$  de solution.

35

## 2) Synthèse de l'exemple 2 :

On porte à 120° C pendant 38 heures un mélange de 10,5 g (0,05 mole) de 1,1'-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole) contenant 6,6% d'eau, 40 ml de méthanol et 14,35 g (0,05 mole) de 1,3-bis(chloropropyl)tétraméthylidisiloxane dans un réacteur fermé hermétiquement. On concentre le milieu réactionnel puis le résidu est lavé à l'éther diisopropylique puis séché sous un vide de 0,1 mmHg à 120°C. On obtient un polymère gris brun vitreux, soluble dans l'eau.

Dosage des chlorures par AgNO<sub>3</sub>: 14,9% (théorie: 14,8%).

## 3) Synthèse de l'exemple 3

### a) Synthèse de la (3-Imidazol-1-yl-propyl)-diméthyl-amine

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit du chlorhydrate de diméthylaminochloropropylamine (31,6 g, 0,2 mole), de l'imidazole (13,6 g, 0,2 mole) et du bromure de tétrabutyl ammonium (4,4 g) dans 100 ml de toluène. On introduit goutte à goutte à une température inférieure à 50°C 80 g de soude dissoute dans 80 ml d'eau. On laisse sous agitation à température ordinaire pendant 10 heures. On ajoute 200 ml de toluène et 50 ml d'eau. La phase intermédiaire est reprise dans du dichloro méthane et séchée. Après élimination du solvant, l'huile obtenue est séchée sous vide et est soumise à une distillation sous vide de 0,1 mm Hg. la fraction distillant à 91-92°C est la (3-Imidazol-1-yl-propyl)-diméthyl-amine.

Une analyse par RMN proton DMSO a donné les résultats suivants:  
δ 1,70 (m, 2H), δ 1,97 (t, 2H); δ 2,00 (s, 6H), δ 3,85 (t, 2H); δ 6,76 (m, 1H); δ 7,05 (m, 1H); δ 7,48 (m, 1H).

**b) Synthèse du polymère en solution aqueuse:**

On porte à 120°C pendant 28 heures un mélange de 7,66 g  
5 (0,05 mole) de 1H-imidazole-1-propanamine N,N-diméthyl à 96%, 40  
g de méthanol et 14,35 g (0,05 mole) de 1,3-  
bis(chloropropyl)tétraméthylidisiloxane dans un réacteur fermé  
hermétiquement. Après refroidissement, on concentre le milieu  
réactionnel. L'huile jaune pâle obtenue est reprise dans l'eau et le  
10 mélange est concentré pour éliminer le méthanol résiduel. Après  
dosage des chlorures par  $\text{AgNO}_3$ , on complète par de l'eau pour obtenir  
40,4 g d'une solution à 50% en matière active du polymère.

**15 4) Synthèse de l'exemple 4****a) Synthèse du N,N'-Terephthalylidènebis(imidazole)**

Dans un réacteur équipé d'un thermomètre et d'un réfrigérant,  
on introduit de la soude (32 g, 0,8 mole) dans 100 ml de  
20 tetrahydrofuranne puis on introduit une solution d'imidazole (39,5 g,  
0,58 moles) dans 300 ml de tetrahydrofuranne. Après 40 minutes  
d'agitation à température ambiante, le milieu initialement incolore  
devient rose orangé. On porte à 60°C et on ajoute du dichloro-p-xylène  
(49 g, 0,28 mole) par fractions en 25 minutes, puis on laisse agiter 8  
25 heures à 60°C. On refroidit le mélange réactionnel qui contient un  
insoluble, puis on y ajoute 1,4 l d'eau. Le précipité de NaCl se dissout,  
puis un autre précipité blanc apparaît.  
On le filtre. Après séchage, on obtient 49,9 g (Rendement: 74,8%)  
d'une poudre blanc cassé de N,N'-Terephthalylidènebis(imidazole)

30

Une analyse par RMN proton DMSO a donné les résultats suivants:  
 $\delta$  5,01 (s, 4H);  $\delta$  6,74 (s, 2H);  $\delta$  7,01 (s, 2H);  $\delta$  7,08 (m, 4H);  $\delta$  7,58  
(s, 2H).

35

**b) Synthèse du polymère en solution aqueuse**

On porte à 120°C pendant 28 heures un mélange de 7,66 g  
5 (0,05 mole) de N,N'-terephthalylidènebis(imidazole), 40 g de méthanol  
et 14,35 g (0,05 mole) de 1,3-bis(chloropropyl)tétraméthylsiloxane  
dans un réacteur fermé hermétiquement. Après refroidissement, on  
concentre le milieu réactionnel. L'huile jaune pâle obtenue est reprise  
10 dans l'eau et le mélange est concentré pour éliminer le méthanol  
résiduel. Après dosage des chlorures par  $\text{AgNO}_3$ , on complète par de  
l'eau pour obtenir 42 g d'une solution à 50% en matière active du  
polymère.

**15 5) Synthèse de l'exemple 5**

On ajoute à une solution de N,N'-  
Terephthalylidènebis(imidazole) (1,19 g, 0,005 mole) dans 7 g d'eau et  
0,64 g d'acide acétique portée à 60°C en 20 minutes de l'  $\alpha,\omega$ -  
20 diépoxypropoxypropyldiorganodiméthylsiloxane (DMS-E12 (p = 9) de  
GELEST, 5 g, 0,005 mole). On ajoute 5 ml d'isopropanol et après 1  
heure, le mélange est transvasé dans un réacteur fermé hermétiquement  
et le tout chauffé à 120°C pendant 10 heures. Après refroidissement et  
évaporation des solvants, on obtient une huile jaune orangée visqueuse  
25 de polymère dont le spectre RMN du proton DMSO est conforme avec  
la formule attendue.

30

35



**6) Synthèse de l'exemple 6 en solution aqueuse**

On porte à 120°C pendant 20 heures un mélange de 1,13 g  
5 (0,01 mole) de N,N'-Terephthalylidènebis(imidazole), 20 g  
d'isopropanol et 5,83 g (0,01) mole d' $\alpha,\omega$ -chloropropyl-dodécaméthyl-  
hexasiloxane dans un réacteur fermé hermétiquement. Après  
refroidissement, on concentre le milieu réactionnel. L'huile jaune  
10 obtenue est reprise dans l'eau et le mélange est concentré pour  
éliminer l'isopropanol résiduel. Après dosage des chlorures par  
AgNO<sub>3</sub>, on complète par de l'eau pour obtenir 13,5 g d'une solution à  
50% en matière active de polymère.

15 Les exemples suivants sont destinés à illustrer les compositions et  
l'application des polymères conformes à l'invention.

20

25

30

35

**EXEMPLE D'APPLICATION 1**

On prépare la composition suivante:

5	Dichlorhydrate de 2,6-diméthyl 1,4-diaminobenzène	0,3 g
	1-amino 4-hydroxybenzène	0,15 g
	1,3-dihydroxybenzène	0,15 g
	1-hydroxy 3-amino benzène	0,1 g
	Tertiobutylhydroquinone	0,04 g
10	Acide thiolactique	0,4 g
	Alcools cétylique et stéarylique en mélange 50/50	17,0 g
	2-octyl dodécanol	2,8 g
	Alcool cétyl stéarylique à 15 moles d'oxyde d'éthylène	2,8 g
	Lauryl sulfate d'ammonium à 30% M.A.	11,5 g
15	Solution aqueuse du polymère de l'exemple 2	3,0 g M.A.
	Ammoniaque à 22° Bé	12,0 g
	Eau	qsp 100 g

20 Cette composition est utilisée pour la teinture d'oxydation des cheveux.

La composition obtenue est mélangée avec 1,5 fois son poids d'eau oxygénée à 20 volumes et dont le pH est 3.

25 Le mélange ainsi réalisé est appliqué sur des cheveux blond foncés pendant 30 minutes.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés. Les cheveux ont une coloration blond clair et sont doux au toucher, brillants et se démêlent facilement.

30

35

**EXEMPLE D'APPLICATION 2**

On prépare la composition suivante:

5	Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène	7	g
	Alcool laurique à 12 moles d'oxyde d'éthylène	8	g
	Alcool décylque à 3,5 moles d'oxyde d'éthylène	22	g
	Alcool cétylstéarylique	5	g
10	Solution aqueuse du polymère de l'exemple 2	1	g M.A.
	Propylène glycol	6	g
	Solution aqueuse d'ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	10	g
	Paraphénylènediamine	0,4	g
	m-aminophénol	0,5	g
15	Hydroquinone	0,1	g
	1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone	0,1	g
	Solution aqueuse de bisulfite de sodium à 35% de MA	1,3	g
	Parfum, séquestrant	qsp	
	Eau	qsp	100 g
20			

Cette composition est utilisée pour la teinture d'oxydation des cheveux.

25 La composition obtenue est mélangée, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée titrant 20 volumes et dont le pH est 3.

Le mélange ainsi réalisé est appliqué sur des cheveux décolorés pendant 30 minutes.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

30 Les cheveux ont une coloration pourpre et sont doux au toucher, brillants et se démêlent facilement.

35

**EXEMPLE D'APPLICATION 3**

On prépare la composition suivante:

5	2 amino 5 $\beta$ hydroxyéthylloxynitrobenzène	0,35 g
	2 amino 4 méthyl 5N $\beta$ hydroxyéthylamino nitrobenzène	0,05 g
	Nonylphénol à 9 moles d'OE	8 g
	Diéthanolamine laurique	2 g
	Solution aqueuse du polymère de l'exemple 2	0,8 g M.A.
10	Monométhyléther de propylène glycol	10 g
	2 amino 2 méthylpropanol	qsp
	Eau déminéralisée	qsp
		pH 9,5
		100,0 g

15

Cette composition est utilisée pour la teinture directe des cheveux.

Elle est appliquée 20 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs.

Les cheveux sont ensuite rincés et séchés.

Les cheveux ont une coloration cuivré doré et sont doux au toucher,

20

brillants et se démêlent facilement.

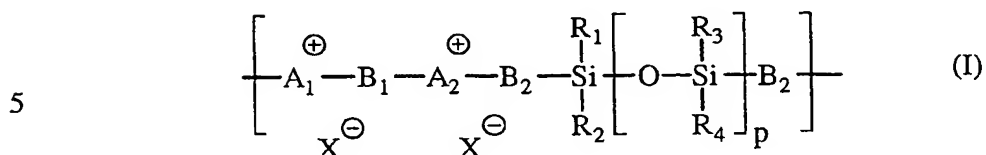
25

30

35

## REVENDICATIONS

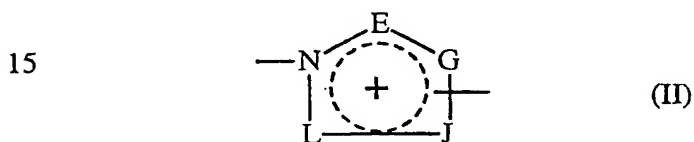
1. Polymères comportant au moins des motifs de formule (I):



10 dans laquelle:

•  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$ ; identiques ou différents, désignent:

a) un hétérocycle insaturé quaternaire de formule (II):



dans laquelle

20 E, G, L, J, identiques ou différents, désignent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote, l'un au moins désignant un atome d'azote;

25 E, G, L, J peuvent être substitués, lorsque un ou plusieurs de ces atomes désignent un atome de carbone, par un ou plusieurs atomes d'halogène, groupements hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, groupements alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, groupements cycloalkyle substitué ou non, alkylaryle substitué ou non

30 ou par un ou plusieurs groupements  $\text{-NHR}_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un groupement acétyle ou uréido;

lorsque E, G, L, ou J désignent un troisième atome d'azote,

celui-ci peut être substitué par un hydrogène, un radical alkyl, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aryle substitué ou non ou un radical alkylaryle substitué ou non,

les substituants de deux des atomes E, G, L et J pouvant également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont

rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons substitué ou non; ou

b) un ammonium quaternaire de formule (III)



15 dans laquelle:

$\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  identiques ou différents, désignent un groupement carboxyle, un groupement alkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxy, un groupement cycloalkyle substitué ou non, aryle substitué ou non, alkylaryle substitué ou non ou un groupement  $-\text{NHR}_\text{N}$  dans lequel  $\text{R}_\text{N}$  désigne un groupement acétyle ou uréido;

$\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  peuvent également former conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé de 5 à 7 chaînons carbonés;

25 et au moins un des groupements  $\text{A}_1^\oplus$  et  $\text{A}_2^\oplus$  désigne un hétérocycle insaturé quaternaire de formule (II);

- p désigne un nombre entier ou décimal de 0 à 50;

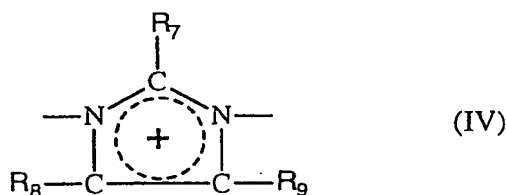
- $\text{B}_1$  désigne un groupement  $\alpha$ ,  $\omega$  bis alkyl polysiloxane ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs, pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou plusieurs cycles aromatiques;

- $\text{B}_2$  désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée comportant jusqu'à 6 atomes de carbone consécutifs,

pouvant comporter un ou plusieurs groupements hydroxyle et pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou plusieurs cycles aromatiques.

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ou le radical phényle.
- $X^\ominus$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

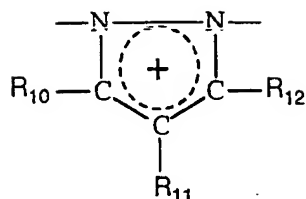
2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'un au moins des groupements  $A_1^\oplus$  ou  $A_2^\oplus$ , désigne un groupement imidazole quaternaire de formule (IV):



dans laquelle

$R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, un groupement cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou un groupement  $-NHR_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, acétyle ou uréido; les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons.

3. Polymères selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'un au moins des groupements  $A_1^\oplus$  ou  $A_2^\oplus$ , désigne un groupement pyrazole quaternaire de formule (V):



(V)

dans laquelle :

$R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, thioalkyle, cyanoalkyle, alkoxy, acyle, acétyloxyl, un groupement cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou un groupement  $-NHR_N$  dans lequel  $R_N$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, acétyle ou uréido;

deux des radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  ou  $R_{12}$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons.

4. Polymères selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les groupements  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désignent simultanément un groupement imidazole quaternaire de formule (IV), dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle, nitro, cyano, sulfhydryle, carboxyle, un groupement alkyle, monohydroxyalkyle ou polyhydroxyalkyle; les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle aromatique de 5 à 7 chaînons;

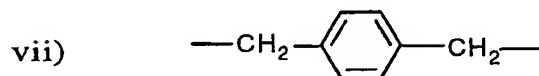
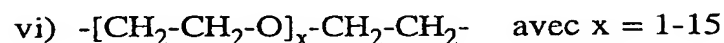
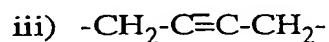
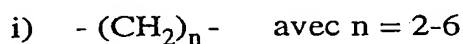
5. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisée en ce que  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désignent simultanément un groupement imidazole quaternaire de formule (IV) dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  et les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent



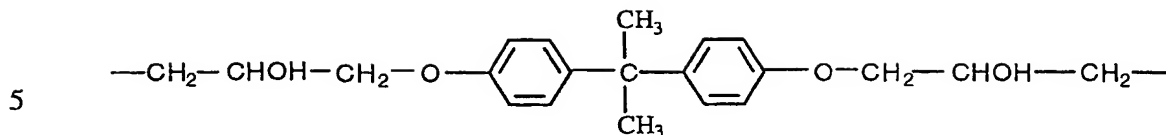
également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle phényle.

6. Polymères selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que  $A_1^{\oplus}$  représente un ammonium quaternaire de formule (III) dans laquelle  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_6$  ou forment conjointement un cycle à 6 chaînons et  $A_2^{\oplus}$  désigne un groupement imidazole quaternaire de formule (IV) dans laquelle  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un alkyle en  $C_1$ - $C_6$  et les radicaux  $R_8$  et  $R_9$  peuvent également former conjointement avec les atomes auxquels ils sont rattachés un cycle phényle.

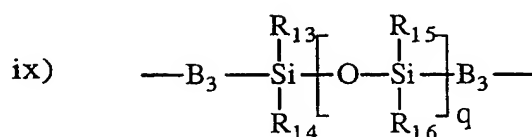
7. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que  $B_1$  désigne un groupement choisi parmi les groupements suivants:



viii)



10



15

dans lequel  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  ou  $R_{16}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_6$  ou le radical phényle,  $q$  désigne un nombre entier ou décimal de 0 à 50 et  $B_3$  désigne  $B_2$  tel que défini dans la revendication 1 ou  $\text{---}(\text{CH}_2)_t\text{---}$  avec  $t = 1-6$ .

20

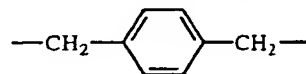
8. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisés en ce que  $B_2$  désigne un groupement  $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$  et  $m$  désigne un nombre entier de 1 à 6.

9. Polymères selon l'une quelconque des revendication 1 à 8, caractérisés en ce que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent  $\text{CH}_3$ .

25

10. Polymères selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 4, 5 et 7 à 9, caractérisés en ce que les groupements  $A_1^{\oplus}$  et  $A_2^{\oplus}$  désignent simultanément un groupement imidazole quaternaire de formule (IV) tel que défini dans la revendication 2 avec  $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ ,  $B_1$  désigne  $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$  avec  $n = 2-6$ , ou

30



$B_2$  désigne  $\text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$  avec  $m = 1-4$ ,  $p$  est un nombre entier de 0 à 4, quand  $p = 0$  alors  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  et quand  $p > 0$  alors  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{CH}_3$  et  $X^{\ominus}$  représente un anion chlorure ou bromure.

35

11. Utilisation cosmétique d'un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Utilisation à titre d'agent protecteur des fibres kératiniques d'un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Composition destinée au traitement cosmétique des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,01% à 10% en poids de polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

15. Composition réductrice pour la mise en forme permanente des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la permanente, au moins un agent réducteur et au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que l'agent réducteur est choisi parmi les sulfites, les bisulfites et les thiols.

17. Composition réductrice selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que les agents réducteurs sont choisis parmi la cystéine, la cystéamine et leurs sels cosmétiquement acceptables, l'acide thiolactique, l'acide thioglycolique et leurs esters cosmétiquement acceptables.

18. Composition réductrice selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,01 à 10% en poids de polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

19. Composition oxydante pour la mise en forme permanente des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la permanente, au moins un agent oxydant et au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

20. Composition oxydante selon la revendication 19, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi l'eau oxygénée, les peroxydes d'urée, les bromates tels que les bromates alcalins, les persels ou un mélange de bromates alcalins et d'un persel.

5 21. Composition oxydante selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,01 à 10% en poids d'un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

10 22. Procédé de mise en forme permanente des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition réductrice, qu'après un temps de pose suffisant pour réduire la kératine, on applique une composition oxydante et qu'on procède au rinçage, après un temps de pose suffisant pour fixer les fibres kératiniques sous une forme permanente; la  
15 composition réductrice et/ou la composition oxydante étant respectivement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 15 à 18 et telle que définie dans l'une quelconque des revendications 19 à 21.

20 23. Composition pour la teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 et au moins un colorant direct.

25 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le colorant direct est choisi parmi les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.

30 25. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques, dans une quantité suffisante pour produire une coloration, la composition telle que définie dans la revendication 23 ou 24, qu'on laisse agir la composition pendant une durée comprise entre 10 et 60 minutes environ et qu'on rince éventuellement les fibres kératiniques.

35 26. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres

5 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 et au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un précurseur de mélanine.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les paraphénylènediamines, les paraaminophénols, les orthophénylènes diamines et les bases hétérocycliques.

10 28. Composition selon la revendication 26 ou 27, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des coupleurs.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènes diamines, les métaaminophénols, les metadiphénols, les coupleurs  
15 hétérocycliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzomidazole, les dérivés de benzomorpholines, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques et leurs sels d'addition avec un acide.

30. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des  
20 revendications 23, 24 et 26 à 29, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,01% à 10% en poids d'un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

31. Composition oxydante pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un  
25 milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant et au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

32. Composition oxydante selon la revendication 31, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le  
30 peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons.

33. Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques,  
35 en particulier des cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur

les fibres kératiniques une composition telle que définie dans la revendication 13 ou 14.

34. Procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques, dans une quantité suffisante pour teindre les fibres kératiniques, une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant un précurseur de colorant, dilué au moment de l'emploi avec une composition oxydante, qu'on laisse agir la composition ainsi obtenue pendant une durée comprise entre 5 et 45 minutes et qu'on rince les fibres kératiniques; la composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et/ou la composition oxydante étant respectivement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 26 à 30 et telle que définie dans la revendication 31 ou 32.

35. Composition décolorante, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent décolorant les fibres kératiniques et au moins un polymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que l'agent décolorant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, les persulfates, les percarbonates de sodium et les perborates.

37. Procédé de décoloration des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques la composition décolorante définie dans la revendication 35 ou 36, dans une quantité et pendant une durée suffisante pour décolorer les fibres kératiniques et qu'on rince ensuite.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00679

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C08G77/54 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11 May 1984 see claims 1-10	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 cited in the application see claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1999

Date of mailing of the international search report

28/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2535730 A	11-05-1984	LU 84463 A	13-06-1984
		BE 898202 A	09-05-1984
		CA 1217296 A	27-01-1987
		CH 658664 A	28-11-1986
		DE 3340708 A	10-05-1984
		GB 2131821 A, B	27-06-1984
		JP 2002795 C	20-12-1995
		JP 5117128 A	14-05-1993
		JP 7037367 B	26-04-1995
		JP 1796318 C	28-10-1993
		JP 5004975 B	21-01-1993
		JP 59100137 A	09-06-1984
		US 4533714 A	06-08-1985
		US 4587321 A	06-05-1986
EP 0282720 A	21-09-1988	DE 3705121 A	01-09-1988
		DE 3884427 D	04-11-1993
		ES 2059409 T	16-11-1994
		US 4833225 A	23-05-1989



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No

PCT/FR 99/00679

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08G77/54 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08G A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11 mai 1984 voir revendications 1-10	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 septembre 1988 cité dans la demande voir revendication 1	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den . Internationale No

PCT/FR 99/00679

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2535730 A	11-05-1984	LU 84463 A	13-06-1984
		BE 898202 A	09-05-1984
		CA 1217296 A	27-01-1987
		CH 658664 A	28-11-1986
		DE 3340708 A	10-05-1984
		GB 2131821 A, B	27-06-1984
		JP 2002795 C	20-12-1995
		JP 5117128 A	14-05-1993
		JP 7037367 B	26-04-1995
		JP 1796318 C	28-10-1993
		JP 5004975 B	21-01-1993
		JP 59100137 A	09-06-1984
		US 4533714 A	06-08-1985
		US 4587321 A	06-05-1986
EP 0282720 A	21-09-1988	DE 3705121 A	01-09-1988
		DE 3884427 D	04-11-1993
		ES 2059409 T	16-11-1994
		US 4833225 A	23-05-1989